

Technical Note テクニカルノート No.TN-12/1R '08-6-24

Title: WinCRC-turbo ver.1.30による比熱容量(Cp)の測定

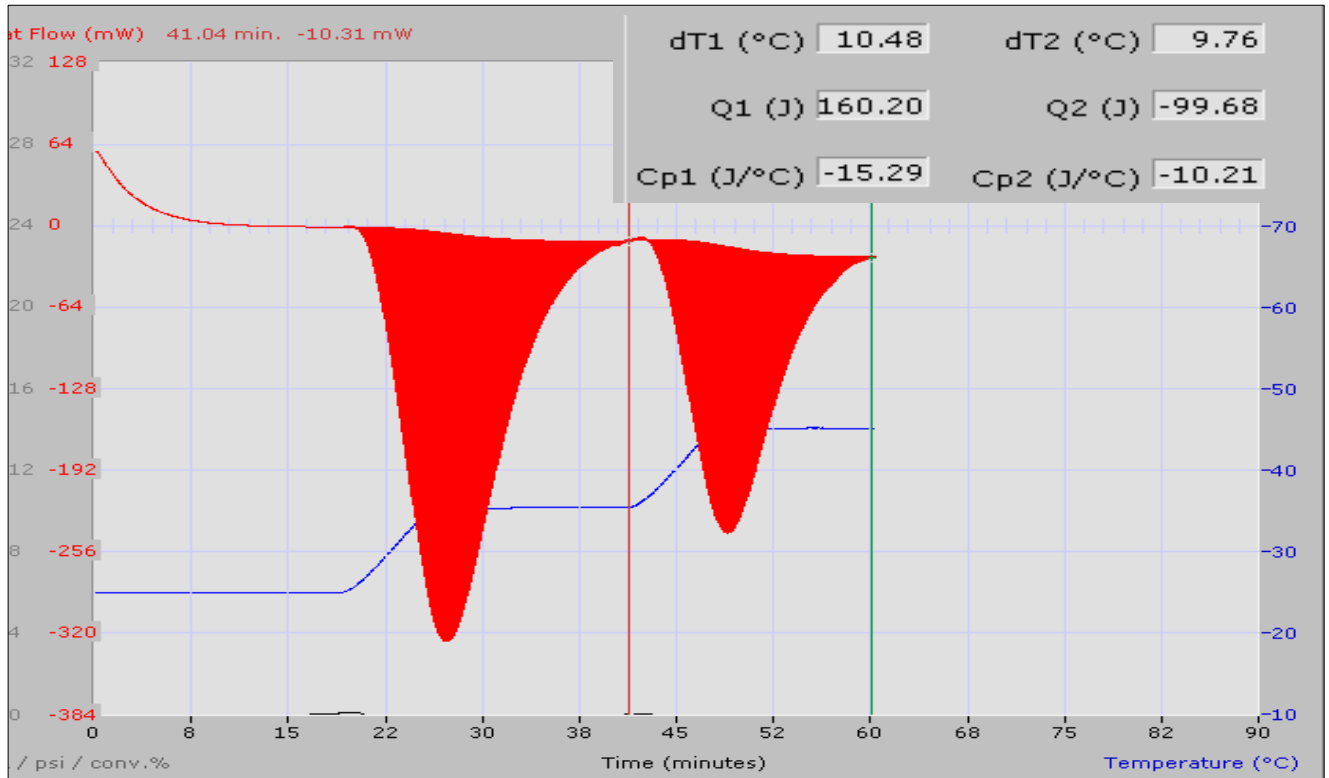
比熱容量の決定

反応熱量計が使われている研究開発現場では、未知試料の比熱の値が必要になります。文献値などから推定することもできますが、より高精度の比熱Cpの実験値が要求されます。だからといって比熱測定の多くの試料や時間を費やすことはできません。このようなニーズに応じて、WinCRC-turboには比熱測定プログラムが追加されました。

注意:

このCp測定解析プログラムにより比熱容量は算出されますが、ブランク補正機能がないために測定精度が悪くなります。

(訂正、加筆しました。)



SuperCRCEとWinCRC-turboの組合せにより、数mLの試料と1時間の測定時間があれば、10°C間隔での平均比熱を2点測定することができます。上の画面はWinCRC-turboの測定解析画面です。

測定データは

- ①25°Cから35°C(昇温幅は10.48°C)まで2°C/minで温度を上げ、(5分間)
- ②ピークプロファイルが安定するまで15分間一定保持し、
- ③再び35°Cから45°C(昇温幅は9.76°C)に向かって1°C/minで昇温し、(5分間)
- ④その後、15分間一定保持します。

最初に安定させる時間の20分間と加えて、1時間で2箇所の温度の比熱が求められます。

得られた2つのピークを積分して得られたQ値を温度差のdTで除算した値=サンプル全体の比熱容量です。この比熱容量Cp 1, Cp 2 を試料重量で除算すれば各温度の平均比熱値が求められます。

表示されます。Cp値を試料重量で除算すれば比熱が求められます。

バイステップ法によるCp測定ではブランク補正が必須です。

熱分析データ処理ソフトウェアのCalistoなどで測定データとブランクデータを差引きする機能で対処すれば解決できます。

またブランク補正が不要な測定法として落下法(Drop method)による比熱測定があります。

Technical Note テクニカルノート No.TN-12/2R '08-06-24

Title: WinCRC-turboのCp測定プログラム

比熱容量の決定

熱容量(Cp)決定の伝統的な測定方法は“post-run”あるいは“by-step”と呼ばれる分析方法です。この測定方法は熱分析装置のDSC;示差走査熱量計やSuperCRCなどのように双子形伝導熱量計など基準サンプルと測定サンプルを持つシステムで採用することができます。

Cp測定のための加熱プログラム“T0温度保持—昇温(～10℃程度)—T1温度保持”を基準サンプル側は空のままとして、測定サンプル側のみ試料をセットします。次にブランク測定では、どちらにもサンプルをセットせず空容器(ガラスバイアル)のまま、同じ加熱プログラムで測定します。

T0からT1におけるCp値の平均値を求めるには、サンプル測定で得られたピーク; $\Delta Q1$ とブランク測定で得られたピーク; $\Delta QB1$ の差を求めます。なおサンプル量を多くすれば、 $\Delta QB1$ は $\Delta Q1$ に比較して無視できるようになります。

温度T0からT1間の平均の比熱容量Cpは

$$Cp = (\Delta Q1 - \Delta QB1) / W \cdot \Delta T1$$
 で求めることができます。

比熱測定にはバイステップ法以外の方法としてドロップ法があります。詳細はテクニカル・ノート No.TN-19を参照してください。



比熱容量の相対誤差の吟味

- ①温度スキャンから得られるピーク積分値
- ②サンプル重量
- ③T0からT1の昇温幅(℃)

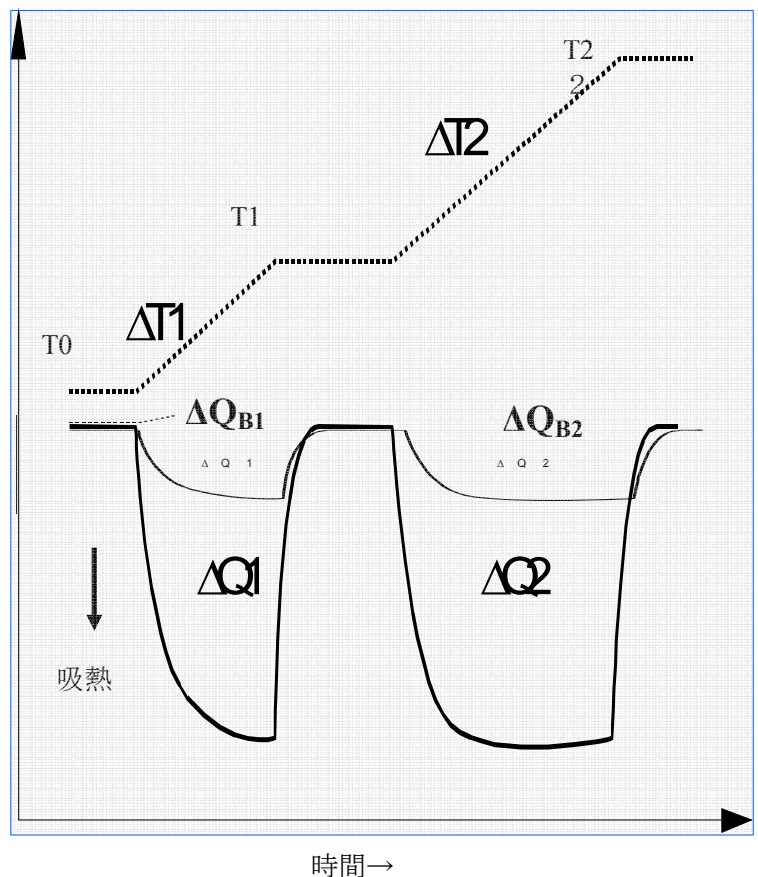
となるので
 実験条件としてサンプル量を10.0g程度、昇温幅 ΔT を10℃とし、温度幅 ΔT の読み取り精度を $\pm 0.01^\circ C$ 、試料重量を $\pm 0.01g$ まで読み取るようにすれば、30-40℃付近ならCp値は約2%程度の精度が期待できます。

SuperCRCの場合、測定時間は

- ①T0のヒートフロー信号の安定時間: 30分間
 - ②T0からT1までの昇温時間: 15分間
 - ③T1のヒートフロー信号の安定時間30分間
- 測定時間は合計で約1.5時間ぐらいです。

加筆・訂正箇所

ただし別途、空シリンジを使ってブランク測定を行って ΔQB を求めておき、サンプル測定結果に対して ΔQB 値を補正する必要があります。
 WinCRC-Turboの比熱測定プログラムはこのブランク補正がありません。



このテクニカルノートについての質問はメールで下記までお問い合わせください。

株式会社パルメトリクス さやま研究室 info@palmetrics.co.jp